

# Zkoušení a posuzování metalurgických vlastností kovonosných materiálů

Ing. Jaromír Hons, VÚHŽ, a. s., Dobrá

Průmyslová výroba České republiky produkuje širokou paletu kovonosných odpadů, jež v důsledku fyzikálního stavu a obsahu příměsí nepřípadají v úvahu jako druhotná surovina. Pomocí zkoušek netradičních vlastností a experimentálních prací lze hledat i nacházet podmínky a technologie pro jejich účelné využití.

Základním posláním zkoušení materiálů a výrobků je prověřit, zda jejich užitné vlastnosti odpovídají potřebě. Definovat však obecný pojem „užitné“ vlastnosti je stejně obtížné jako náplň pojmu „potřeba“. S tím úzce souvisí simulace procesu služby a namáhání v praxi a jejich převedení, resp. napodobení v dostupných podmínkách zkoušení. Nejde jen o stanovení odolnosti vůči vnějším silám, fyzikálnímu a chemickému vlivu prostředí, ale třeba i spolehlivost a životnost. Uživatelem nárokované vlastnosti samozřejmě úzce souvisejí s finančními náklady. Na materiál, výrobek i jeho zkoušení. Je zájem, aby životnost zařízení a předmětů byla co nejdelší, nejlépe nekonečná, jejich cena co nejnižší, zkoušení zadarmo.. Jde velmi často i o požadavky evidentně protichůdné a z toho vyplývající praktickou nemožnost jim v požadovaném rozsahu vyhovět.

Kompromis mezi technickými a ekonomickými zájmy výrobce a spotřebitele, je v oboru požadovaných vlastností dán obvykle vzájemnou dohodou a to nejen pokud se jedná o jejich věcnou specifikaci, ale i způsobu, jak je prověřovat, zkoušet. V zaběhnuté praxi hospodářsky vyspělých zemí a tedy v převážně většině případů, jde o jevy a procesy dostatečně známé, zkušební způsoby a postupy jednoznačně definované a oborově unifikované, požadované výsledky většinou v numerické podobě normované.

Není žádným tajemstvím, že zkoušení klasických fyzikálních, chemických a mikrostrukturálních veličin k vyjádření jednotlivých či sumárních vlastností materiálů a výrobků již většinou nestačí. Stále více se do popředí zájmu uživatelů služeb zkušeben dostávají vlastnosti technologické, které jsou schopny lépe napodobit způsob i intenzitu namáhání předmětu zkoušení v technické praxi. Modernizují a upravují se stávající zkušební stroje, vymýšlejí a konstruují nové včetně pracovních postupů. Zadááním a tedy i cílem je co nejlépe napodobit proces služby, resp. namáhání a výsledky zkoušky vyjádřit ve srovnatelných veličinách.

Jestliže obor zkušebnictví, navázaný na výrobu, lze se zřetelem na rutinní charakter přes naznačenou nutnost soustavných inovací považovat za vymezený, pak zkoušení jako součást výzkumu a vývoje technologií či materiálových produktů je nezbytně otevřenější. V tomto oboru je sice klasické zkoušení vlastností, vycházející ze stanovení chemické analýzy, mechanických a fyzikálních veličin také zcela nezbytné, nicméně slouží jen jako základna, odrazový můstek k prověřování vlastností dalších, spíše technologických, nenormovaných nebo dokonce nenormovatelných. A to zejména v případech, když se jedná o výzkum založený téměř výhradně na experimentálních pracích, prováděných často na svépomocně vyrobených laboratorních a poloprovozních výrobních i zkušebních zařízeních. Jestliže si zaměstnanci zkušeben ve velkých výrobních podnicích často nařikají na jednotvárnost, stereotyp při zkoušení většího množství vzorků stejného typu, tvaru, rozměru, pak při této činnosti v rámci výzkumu by se určitě nenudili.

Jako příklad bych Vám rád z pohledu zkušebníka přiblížil problematiku výzkumu recyklačních technologií pro brusné kaly.

Převážná většina producentů kovonosných prachů a kalů, patřících obsahem škodlivých příměsí mezi nebezpečné odpady, řeší jejich likvidaci skládkováním na vlastních deponiích, nebo využíváním rostoucí nabídky skládek komerčních. Ekologicky a ekonomicky prospěšnější by rozhodně bylo jejich využití jako sekundární suroviny k metalurgické výrobě kovů. Stávající legislativa i současné ekonomické nástroje našich států tomuto záměru nenapomáhají. Spíše naopak. Poplatky a konkurencí stlačované ceny za skládkování jsou pro původce nákladově zcela přijatelné.

Jedním z kovonosných kalů, jehož recyklace by mohla poměrně rychle přinést významné snížení ekologické zátěže a úsporu deficitních kovů, se jeví kaly brusné. Vznikají při broušení nástrojových, rychlořezných, ložiskových a dalších druhů ocelí v kovoprůmyslu. Pro hutníky jsou lákavé tím, že obsahují obvykle více než 70 % kovu, převážně v metalické podobě, čímž jakostně dokonce předstihují řadu importovaných železných rud. V případě obrusu legovaných ocelí je pochopitelně velmi atraktivní i představa recyklačně využít obsah lukrativních prvků, jako je wolfram, molybden, kobalt, vanad, nikl a chrom.

Přímé vsázkování kalů do hutnických pecí nepřichází pro znečištění chladícími kapalinami–vodou a látkami ropného původu, se zřetelem na bezpečnost práce, energetickou náročnost a ekologické bariéry, do úvahy. Další vážnou překážku ve využitelnosti představuje jejich polymetaličnost, důsledek smíchání kalů z různých druhů a jakostí ocelí a granulometrie.

Prvním krokem v řešení této problematiky bylo provedení průzkumu výskytu brusných kalů, zjistit hlavní producenty, druhy a jejich množství. Využitím třídění dle Katalogu odpadů ve vyhlášce č. 383/2001 Sb. Ministerstva životního prostředí ČR a v konečné fázi statistických údajů, soustředěných v databázi Centra pro hospodaření s odpady v Praze, bylo zjištěno, že roční hmotnost výskytu brusných kalů v ČR přesahuje 5 300 t. Nejde tedy o zanedbatelný potenciální zdroj metalických surovin.

Ukázalo se však, že třídění druhů kalů dle vyhlášky záměrům recyklace nevyhovuje. Mezi jiným také proto, že na místech vzniku není vesměs vůbec respektováno. Je s nimi nakládáno jako s bezcenným, hygienicky obtížným, odpadem. Bylo proto nahrazeno účelově výhodnějším způsobem – vytvořením skupin se zřetelem na chemické složení a vytěžení maxima legujících prvků.

**Tab. 1 Třídění brusných kalů pro recyklační účely**

kód	Oceli	hlavní prvky
1	nástrojové, bez Mo a Co	Fe, Cr, Ni, W, V
2	rychlořezné a jiné s Mo, Co	Fe, Cr, Mo, Co
3	ložiskové a vysoce legované Cr	Fe, Cr,
4	korozi a žáruvzdorné	Fe, Cr, Ni, Mo
5	uhlíkové, nízkolegované (Cr $\leq$ 0,25%; V $\leq$ 0,2%, Mo, W < 0,1%)	Fe, Mn,

Rozborem statistických údajů vyplynulo, že cca 1500 t z výše uvedeného množství představují kaly z ocelí vysoce legovaných. Zbytek pochází z ocelí uhlíkových a ložiskových.

Souběžně s prověřováním výskytu proběhly návštěvy producentů brusných kalů na území Moravy, ojediněle i v Čechách. Nechyběly ani severomoravským hutím teritoriálně blízké továrny na výrobu ložisek a nástrojů na území Slovenska, které o tyto řešitelské aktivity projevily velký zájem. U všech se uskutečnilo šetření provozních podmínek spojené s odběry vzorků na místě vzniku i dočasných skládek. Odebrané vzorky byly podrobeny fázové a chemické analýze. Byl zjištěn nejen značný rozptyl chemických prvků, škodlivých příměsí v podobě vody a látek ropného původu, ale také zcela nevhodná granulometrie.

**Tab. 2: Chemické složení namátkových vzorků brusných kalů v %**

	Mo	W	Co	Mn	Cr	Ti	Ni	Fe	Si
	[%]								
3	1,3	7,0	0,40	0,27	3,0	<0,01	0,15	72,0	0,45
5	0,15	<0,1	0,01	0,96	1,2	<0,01	0,07	77,8	0,60
6	3,0	5,7	0,31	0,23	2,6	0,02	0,11	70,7	0,04
7	6,3	3,2	4,6	0,19	2,6	0,03	0,20	61,4	0,70
9	0,92	0,39	0,01	0,24	17,17	0,03	5,09	69,0	0,21
11	2,8	5,3	0,95	0,24	2,9	0,01	0,19	68,4	0,51
14	2,5	5,6	2,8	0,18	2,2	0,02	0,19	56,1	2,7

Hlavní věcnou náplní výzkumného projektu se pochopitelně stalo experimentální prověření metod a dostupných technologických postupů s cílem odstranit nežádoucí zbytky chladicího media. Pozornost byla zaměřena na pochody za studena, za zvýšených i vysokých teplot.

Do první skupiny patřily extrakce pomocí roztoků, odmísení gravitačními silami, aplikace odstředivé síly, filtrace pod nízkým i vysokým tlakem. Druhou představovaly teplotní procesy - sušení, nízko, středně a vysokoteplotní desorpce.

Při laboratorním stanovení obsahu vody a látek ropného původu se voda odstraňuje ohřevem na 105°C, ropné látky extrakcí pomocí organických rozpouštědel s následným vysušením. Je zřejmé, že naznačený analytický postup oddělení fází, použitý pro hmotnostně malé vzorky, je sice jako zpracovatelská technologie pro výskyt kalů principiálně možný, ale provozně, hygienicky a zejména ekonomicky evidentně neprůchodný. Jednak pro vysoké materiálové náklady, jednak k vůli vzniku nového obtížně likvidovatelného odpadu, směsi tekutých organických činidel. Ze stejného důvodu a také časové nedostupnosti, bylo upuštěno i od v současné době publikačně preferované aplikace superkritického CO<sub>2</sub>.

V programu pokusných prací s cílem odstranit zbytky chladicího media mělo své místo i použití laboratorních odstředivek. Zaznamenané úbytky hmotnosti vzorků se jen ojediněle dostaly přes 10 %. Což vedlo k závěru, že tato technologie pro řešení zadaného problému vhodná není.

Jako další vhodný technologický postup k odstranění vody a látek ropného původu se jeví využití kalolisů. Vedle sušiny v podobě kovového podílu se zde nabízí i recyklační využití zachycené chladicí kapaliny. Zkoušky byly provedeny na poloprovozním membránovém kalolisu u jeho výrobce. Byly k nim vybrány vzorky kalů z rychlořezných ocelí, u nichž oddělený záchyt chladicí kapaliny vytvářel předpoklad i k jejímu využití jako vratného podílu pro přípravu nového media.

**Tab 3. Výsledky zpracování vzorků na poloprovozním kalolisu**

	Původci kalu	
	A	B
Obsah ropných látek v kalu v %	55,1	64,8
Hmotnost kalů před kaloliséem v g	1557	1307
Hmotnost výlisků v g	1280	997
Obsah ropných látek ve výlisku v %	25,5	37,6
Efektivnost odstranění ropných látek v %	46,3	58,0

Výsledky naznačily, že aplikace membránových kalolisů, za předpokladu dořešení způsobu mechanického plnění a vyjímání výlisků, je pro oddělení pevné a tekuté fáze sice poměrně účinné, nicméně pro metalurgické účely nedostatečné.

Významný pokrok v hledání způsobu odstranění kapalných fází z kalů poskytl termogravimetrie – stanovení hmotnostních úbytků při ohřevu v různém prostředí – ve volné atmosféře za přístupu vzduchu, vodní páře, v argonu. Výsledky jsou zřejmé z diagramu: D 1 Při ohřevu do 420 °C odchodem plynných zplodin hmotnost vzorku v uzavřeném prostoru nebo v argonu evidentně klesá. Při teplotě vyšší a ve volné atmosféře (za přítomnosti kyslíku) se začala hmotnost pevné vsázky zvyšovat. To signalizuje, že jemnozrnné kovy jsou v těchto podmínkách ohroženy oxidací, což je ale metalurgicky nežádoucí.

Odstranění tekutých škodlivin bylo samozřejmě jen částí řešeného zadání. Pro případ vsázky do hutnických pecí přistupuje nutnost odstranit také nevhodnou jemnozrnnou granulometrii. Z dostupných technologií a zařízení přicházely do úvahy briketace nebo peletizace. Z výrobně kapacitního hlediska byla dána přednost briketaci. Pro pokusné tavby v laboratorních podmínkách byla zvolena improvizace – nalisování vysušeného kalu do ocelové trubky na trhacím stroji (dle velikosti kelímku tavicí pece ve tvaru kotoučů a válečků o průměru do 50 mm) bez pojiva. Pro poloprovozní a provozní pokusy na speciálním výrobním lisu rotačním nebo vibračním s použitím pojiva v podobě umělé pryskyřice.

Nejrozsáhlejší objem prací při řešení zadaného úkolu si vyžádala experimentální metalurgie. Nejprve na laboratorní tavicí peci GV 22 s indukčním ohřevem hmotnosti taveb 0,5 kg, následně na slévárenské indukční peci 40 a 250 kg. Na základě příznivých výsledků se uskutečnily i tavby na výrobním agregátu v huti a to na obloukové peci 30 t.

Vzhledem k tomu, že ve stejné době jsme spolupracovali také na řešení recyklace kalů z ocelářských kyslíkových konvertorů, v nichž se železo vyskytuje převážně v podobě oxidů a v brusných kalech převládá forma metalická, došlo při laboratorních tavbách ke konfrontaci vhodnosti či nevhodnosti materiálů tavicích ke-

límku pro různé vstupní suroviny. Některé z kelímků jsme si pro cenovou nedostupnost nakonec vyráběli svépomocí sami. Šlo při tom jak o činnost tvůrčí, tak i manuální, střídavě úspěšnou..To je ale téma na samostatný referát.

Na zmíněné laboratorní peci jsme provedli několik desítek taveb brusných kalů od 15-ti producentů ve stavu dodaném, sušeném, žíhaném, v podobě prachu nebo briket na různých kelímcích technikou čistých přetaveb nebo s nosným kovem. Na základě vstupních a výstupních hmotností a chemických analýz byla hodnocena výtěžnost železa a jednotlivých legur.

Pro poloprovodní pokusné tavby na středofrekvenčních pecích 40 a 250 kg, stejně jako v hutním podniku na obloukové 30 t, jsme si na zařízení pro nízkoteplotní desorpci upravili jako reprezentativní dva druhy brusných kalů o hmotnostech cca 4 t odstraněním zbytku chladicího media a tyto na briketárně s přísadou 5 % umělé pryskyřice převedli do tvaru vejčitých briket velikosti lidské pěsti. Jeden druh z kalů pocházel z výroby nástrojů vybrušováním, druhý z broušení povrchu trubek z nerezavějících ocelí. Pokusné brikety byly, v zájmu vyhodnocení výtěžnosti prvků, vsazeny do pece až po natavení vstupní vsázky. Jak zřejmé z tabelárních přehledů, jejich hmotnostní podíly byly různé.

Dosažené výsledky byly následující:

**Tab. 4: Pokusné tavby na peci SF**

SF 40 – chemické složení v průběhu tavby [hm. %]												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Ti	W	Al
Chemické složení po natavení vsázky (oceli a litiny)												
0,953	0,011	0,048	<0,007	<0,007	0,016	0,027	0,030	0,032	0,008	0,008	<0,01	<0,008
Chemické složení přísazeného kalu ozn. ARNTZ *												
-	0,04	2,97	0,038	0,025	6,58	1,36	2,19	0,28	0,51	-	2,74	-
Chemické složení při odpichu												
0,769	0,071	0,144	0,016	<0,007	0,353	0,086	0,148	0,058	0,034	0,007	0,16	<0,008
* Vsázka: 30,5 kg oceli + 10 kg litiny + 2,7 kg briket ARNTZ. Hmotnostní podíl kalu činil ve vsázce 6,25 %												

SF 250 – chemické složení v průběhu tavby [hm. %]												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Ti	W	Al
Chemické složení přísazeného kalu zn Sandvik **												
-	0,31	0,24	-	-	17,17	5,09	0,92	-	0,07	-	0,29	-
Chemické složení při odpichu												
1,150	0,090	0,278	0,016	0,011	2,82	0,81	0,14	0,059	0,010	0,004	0,048	1,150
** Vsázka: 100 kg oceli + 10 kg litiny + 26,6 kg briket Sandvik + 1 kg skla + cca 0,45 kg Al Hmotnostní podíl kalu činil ve vsázce 19,47 %												

Provedené tavby na slévárenských indukčních pecích jednoznačně prokázaly přechod metalických prvků z briket brusných kalů do oceli.

Vyvrcholením programu experimentálních prací byla příprava a realizace pokusných taveb na 30 t obloukové peci v hutním provozu. Byly pro ně vybrány brikety

z kalů nástrojových a nerezavějících ocelí. ocelí Vsázkové poměry a výstupní analýzy vyrobené surové oceli těchto taveb dokumentuje tab. 5.

**Tab. 5. Pokusné tavby na obloukové tavící peci**

ozn.	hmotnost v t		stav	chemické složení surové oceli v setinách %								
	tavby	briket		C	Mn	Si	Cr	Ni	W	Mo	V	Co
A	30,0	0,4	před	50	12	4	24	73	1	23	2	1
			po	36	12	1	27	153	1	46	1	1
			rozdíl	-14	0	-3	+3	+80	0	+23	-1	0
B	28,5	0,2	před	45	22	4	30	110	1	17	1	2
			po	29	16	5	32	153	1	35	1	2
			rozdíl	-16	-6	+1	+2	+43	0	+18	0	0
C	28,5	0,2	před	82	21	2	35	114	1	16	1	1
			po	34	12	1	19	156	1	38	1	1
			rozdíl	-48	-9	-1	-16	+42	0	+22	0	0
D	28,5	0,1	před	65	15	2	26	124	1	19	1	1
			po	44	14	0	20	141	1	35	1	1
			rozdíl	-21	-1	-2	-6	+17	0	+16	0	0
E	28,6	0,4	před	58	15	2	34	173	5	16	1	2
			po	28	15	0	47	395	5	21	0	2
			rozdíl	-30	0	-2	+13	+222	0	+5	-1	0

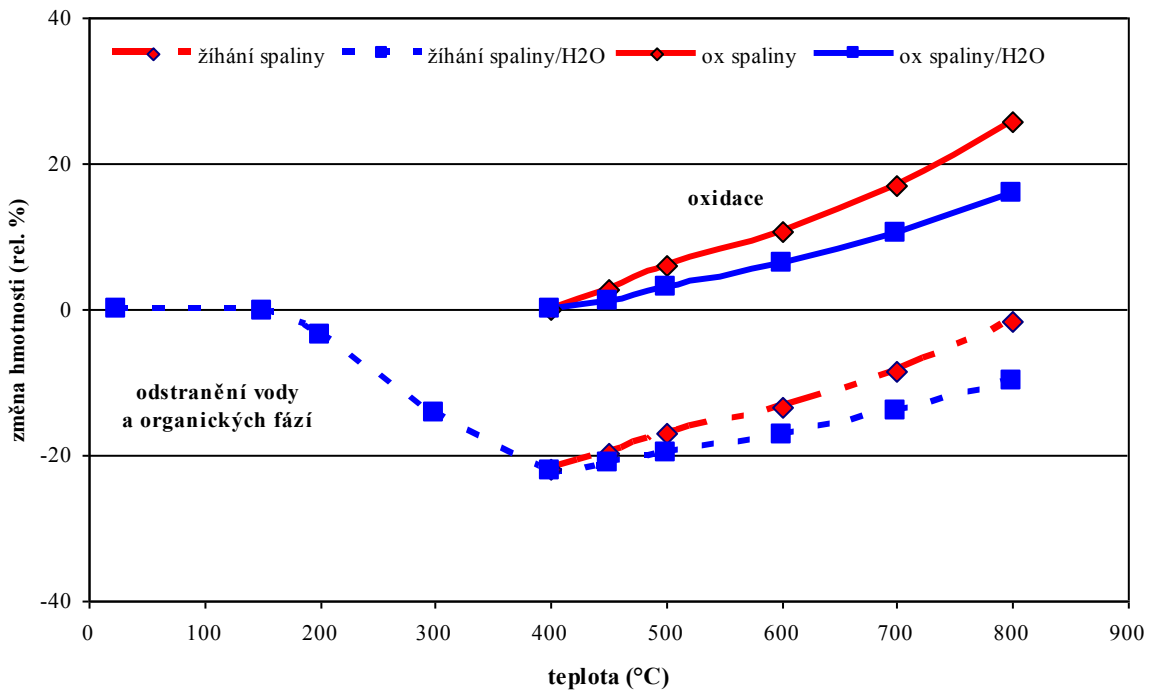
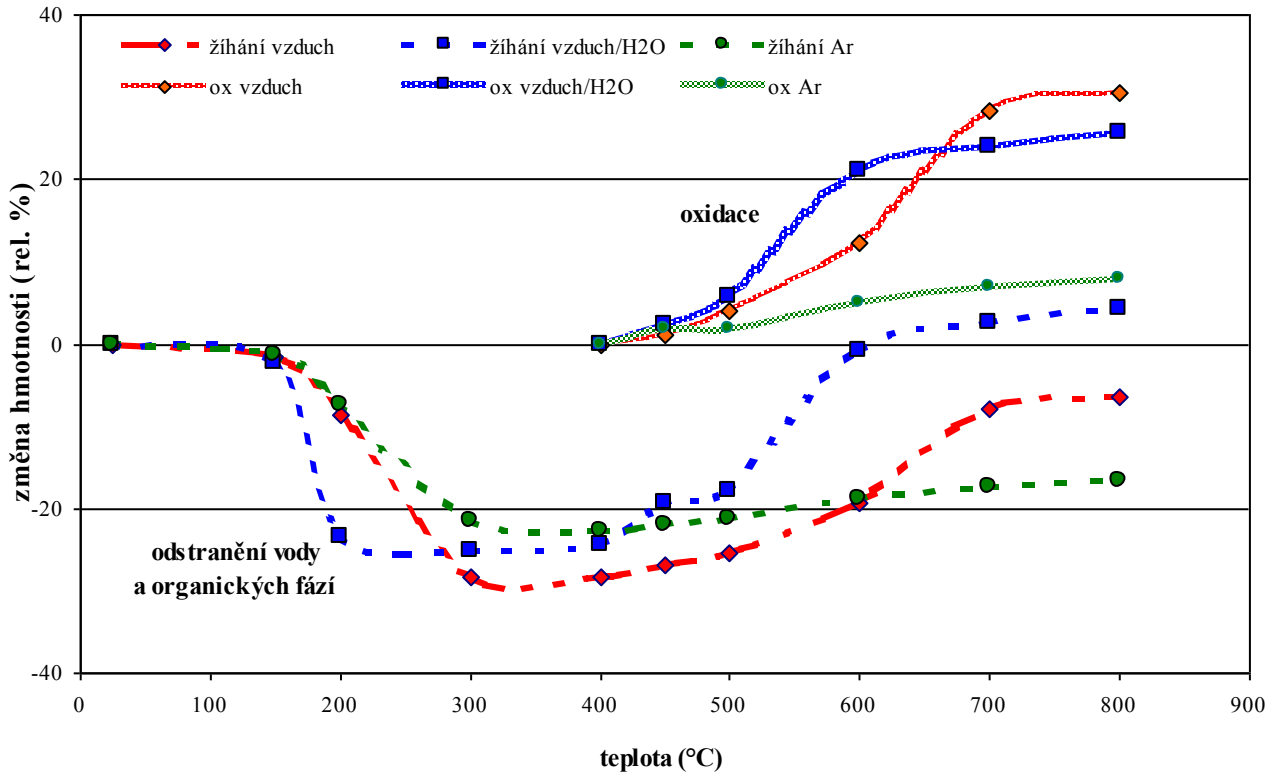
Součástí řešení výzkumného projektu bylo i nepříliš záživné ekonomické hodnocení a naopak hledání možností rychlého realizačního využití. Z nich vyplynulo, že kovová substance obsažená v brusných kalech je za jistých předpokladů a technologické úpravy v hutích jako druhotná surovina využitelná, nicméně náklady s tímto spojené jsou poměrně vysoké. Jako vysoce rentabilní se jeví u kalů z ocelí chrom-niklových a rychlořezných, zejména z titulu molybdenu, kobaltu a niklu.

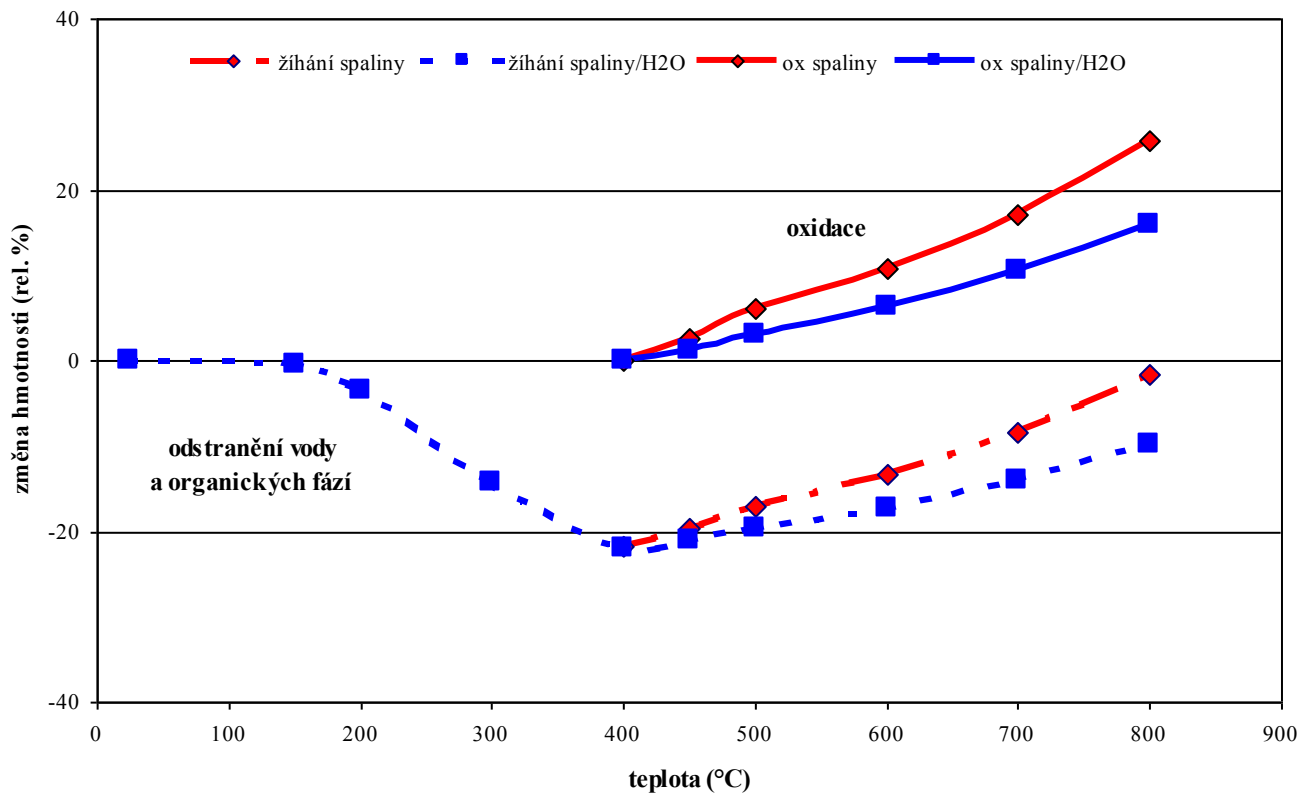
#### Závěr

Spolupráce zkušeben a výzkumníků v oboru normovaných vlastností či akreditovaných zkoušek, je ve výrobních podnicích záležitostí zcela běžnou, rutinní. Není žádným tajemstvím, že zavádění systémů jakosti ve výrobě a tlak ekonomů snižuje objem zkoušek a zaměstnanost zkušeben.

Svým příspěvkem jsem chtěl naznačit, že tento existenční problém lze mezi jiným také řešit tím, že pracovníci zkušebny se stanou přímými odpovědnými řešiteli projektů technického rozvoje i v oboru technologického výzkumu. Příležitost dávají nejen ministerstva a orgány státu, ale i EU. Navržení vhodných témat, jejich prosazení a řešení není zrovna snadné. Je určitě více namáhavé než čekat, že práce rutinního charakteru přijde sama. Přímé řešitelství přináší však užitek nejen v uplatnění tvůrčí invence, v rozšíření odbornosti, ale i ve vítaném přísunu finančních prostředků k udržení zaměstnanosti a zlepšování technické vybavenosti zkušebny.

## TGA brusného kalu z nástrojových ocelí – žihání na vzduchu ,v inertním a ve vlhkém prostředí





**TGA brusného kalu z nástrojových ocelí – žihání v modelovém prostředí spalin**